

Air dan air limbah – Bagian 2: Cara uji kebutuhan oksigen kimiawi (KOK) dengan refluks tertutup secara spektrofotometri



© BSN 2005

Hak cipta dilindungi undang-undang. Dilarang menyalin atau menggandakan sebagian atau seluruh isi dokumen ini dengan cara dan dalam bentuk apapun dan dilarang mendistribusikan dokumen ini baik secara elektronik maupun tercetak tanpa izin tertulis dari BSN

BSN
Gd. Manggala Wanabakti
Blok IV, Lt. 3,4,7,10.
Telp. +6221-5747043
Fax. +6221-5747045
Email: dokinfo@bsn.go.id
www.bsn.go.id

Diterbitkan di Jakarta

Daftar isi

Daftar isi	i
Prakata	ii
1 Ruang lingkup	1
2 Istilah dan definisi.....	1
3 Cara uji.....	2
3.1 Prinsip.....	2
3.2 Bahan	2
3.3 Peralatan	3
3.4 Keselamatan kerja	3
3.5 Persiapan dan pengawetan contoh uji.....	3
3.6 Persiapan pengujian	4
3.7 Prosedur	4
3.8 Perhitungan	4
4 Jaminan mutu dan pengendalian mutu.....	4
4.1 Jaminan mutu	4
4.2 Pengendalian mutu.....	5
5 Rekomendasi.....	5
Lampiran A Pelaporan	6
Bibliografi	7

Prakata

Dalam rangka menyeragamkan teknik pengujian kualitas air dan air limbah sebagaimana telah ditetapkan dalam Peraturan Pemerintah Nomor 82 Tahun 2001 tentang Pengelolaan Kualitas Air, Keputusan Menteri Negara Lingkungan Hidup Nomor 02 Tahun 1988 tentang Baku Mutu Air dan Nomor 37 Tahun 2003 tentang Metode Analisis Pengujian Kualitas air Permukaan dan Pengambilan Contoh Air Permukaan, maka dibuatlah Standar Nasional Indonesia (SNI) untuk pengujian parameter-parameter kualitas air dan air limbah sebagaimana yang tercantum didalam Keputusan Menteri tersebut.

Metode ini merupakan hasil kaji ulang dari SNI yang telah kadaluarsa dan menggunakan referensi dari metode standar internasional yaitu *Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water*. Metode ini telah melalui uji coba di laboratorium pengujian dalam rangka validasi dan verifikasi metode serta dikonsensuskan oleh Subpanitia Teknis Kualitas Air dari Panitia Teknis 207S, *Manajemen Lingkungan* dengan para pihak terkait.

Standar ini telah disepakati dan disetujui dalam rapat konsensus dengan peserta rapat yang mewakili produsen, konsumen, ilmuwan, instansi teknis, pemerintah terkait dari pusat maupun daerah pada tanggal 30 Januari 2004 di Serpong, Tangerang – Banten.

Metode ini berjudul *Air dan air limbah – Bagian 2: Cara uji kebutuhan oksigen kimiawi (KOK) dengan refluks tertutup secara spektrofotometri* yang merupakan revisi dari SNI 06-2504-1991 dengan judul *Metode pengujian kadar kebutuhan oksigen kimiawi dalam air dengan dengan alat refluks tertutup*.

Air dan air limbah – Bagian 2: Cara uji kebutuhan oksigen kimiawi (KOK) dengan refluks tertutup secara spektrofotometri

1 Ruang lingkup

Metode ini digunakan untuk pengujian kebutuhan oksigen kimiawi (KOK) dalam air dan air limbah dengan reduksi $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ secara spektrofotometri pada kisaran nilai KOK 100 mg/L sampai dengan 900 mg/L pada panjang gelombang 600 nm dan nilai KOK lebih kecil 100 mg/L pengukuran dilakukan pada panjang gelombang 420 nm.

Metode ini digunakan untuk contoh uji air dan air limbah dan tidak berlaku bagi air limbah yang mengandung ion klorida lebih besar dari 2000 mg/L.

2 Istilah dan definisi

2.1

larutan induk

larutan baku kimia yang dibuat dengan kadar tinggi dan akan digunakan untuk membuat larutan baku dengan kadar yang lebih rendah

2.2

larutan baku

larutan induk yang diencerkan dengan air suling bebas organik, dan mempunyai nilai KOK 500 mg/L

2.3

larutan kerja

larutan baku yang diencerkan dengan air suling bebas organik, digunakan untuk membuat kurva kalibrasi dan mempunyai kisaran nilai KOK: 0,0 mg/L; 100 mg/L ; 200 mg/L; 300mg/L; 400mg/L

2.4

larutan blanko atau air suling bebas organik

adalah air suling yang tidak mengandung organik atau mengandung organik dengan kadar lebih rendah dari batas deteksi

2.5

kurva kalibrasi

grafik yang menyatakan hubungan kadar larutan kerja dengan hasil pembacaan absorbansi yang merupakan garis lurus

2.6

blind sample

larutan baku dengan kadar tertentu

2.7

spike matrix

contoh uji yang diperkaya dengan larutan baku dengan kadar tertentu

2.8

SRM (Standard Reference Material)

bahan standar yang tertelusur ke sistem nasional

2.9

CRM (Certified Reference Material)

bahan standar bersertifikat yang tertelusur ke sistem nasional atau internasional

3 Cara uji

3.1 Prinsip

KOK (*Chemical Oxygen Demand* = COD) adalah jumlah oksidan $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ yang bereaksi dengan contoh uji dan dinyatakan sebagai mg O_2 untuk tiap 1000 mL contoh uji.

Senyawa organik dan anorganik, terutama organik dalam contoh uji dioksidasi oleh $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ dalam refluks tertutup menghasilkan Cr^{3+} . Jumlah oksidan yang dibutuhkan dinyatakan dalam ekuivalen oksigen (O_2 mg /L) diukur secara spektrofotometri sinar tampak. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ kuat mengabsorpsi pada panjang gelombang 400 nm dan Cr^{3+} kuat mengabsorpsi pada panjang gelombang 600 nm.

Untuk nilai KOK 100 mg/L sampai dengan 900 mg/L ditentukan kenaikan Cr^{3+} pada panjang gelombang 600 nm. Pada contoh uji dengan nilai KOK yang lebih tinggi, dilakukan pengenceran terlebih dahulu sebelum pengujian. Untuk nilai KOK lebih kecil atau sama dengan 90 mg/L ditentukan pengurangan konsentrasi $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ pada panjang gelombang 420 nm.

3.2 Bahan

- a) Air suling bebas klorida dan bebas organik.
- b) Larutan pencerna (*digestion solution*) pada kisaran konsentrasi tinggi.
 Tambahkan 10,216 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ yang telah dikeringkan pada suhu 150°C selama 2 jam ke dalam 500 mL air suling. Tambahkan 167 mL H_2SO_4 pekat dan 33,3 g HgSO_4 . Larutkan, dan dinginkan pada suhu ruang dan encerkan sampai 1000 mL.
- c) Larutan pencerna (*digestion solution*) pada kisaran konsentrasi rendah.
 Tambahkan 1,022 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ yang telah dikeringkan pada suhu 150°C selama 2 jam ke dalam 500 mL air suling. Tambahkan 167 mL H_2SO_4 pekat dan 33,3 g HgSO_4 . Larutkan, dan dinginkan pada suhu ruang dan encerkan sampai 1000 mL.
- d) Larutan pereaksi asam sulfat
 Tambahkan serbuk atau kristal Ag_2SO_4 teknis ke dalam H_2SO_4 pekat dengan perbandingan 5,5 g Ag_2SO_4 untuk tiap satu kg H_2SO_4 pekat atau 10,12 g Ag_2SO_4 untuk tiap 1000 mL H_2SO_4 pekat. Biarkan 1 jam sampai dengan 2 jam sampai larut, aduk.
- e) Asam sulfamat ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$).
 Digunakan jika gangguan nitrit akan dihilangkan. Tambahkan 10 mg asam sulfamat untuk setiap mg $\text{NO}_2^- \text{N}$ yang ada dalam contoh uji.
- f) Larutan standar kalium hidrogen phtalat, $\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOK}$ (KHP).
 Gerus perlahan KHP lalu keringkan sampai berat konstan pada suhu 110°C . Larutkan 425 mg KHP ke dalam air suling, encerkan sampai 1000 mL. Secara teori, KHP mempunyai nilai KOK 1,176 mg O_2 /mg KHP dan larutan ini secara teori mempunyai nilai KOK 500 $\mu\text{g O}_2$ /mL. Larutan ini stabil bila disimpan dalam kondisi dingin. Hati-hati terhadap pertumbuhan biologi. Siapkan dan pindahkan larutan dalam kondisi steril. Sebaiknya larutan ini dipersiapkan setiap 1 minggu.

3.3 Peralatan

- spektrofotometer sinar tampak;
- kuvet;
- tabung pencernaan, lebih baik gunakan kultur tabung borosilikat dengan ukuran 16 mm x 100 mm; 20 mm x 150 mm atau 25 mm x 150 mm bertutup ulir. Atau alternatif lain, gunakan ampul borosilikat dengan kapasitas 10 mL (diameter 19 mm sampai dengan 20 mm);
- pemanas dengan lubang-lubang penyangga tabung;
- mikroburet;
- labu ukur 50 mL, 100 mL, 250 mL, 500 mL dan 1000 mL;
- pipet volum 5 mL, 10 mL, 15 mL, 20 mL dan 25 mL;
- gelas piala; dan
- timbangan analitik.

3.4 Keselamatan kerja

Perhatian Selalu gunakan pelindung wajah dan sarung tangan untuk melindungi dari panas dan kemungkinan ledakan tinggi pada suhu 150°C.

3.5 Persiapan dan pengawetan contoh uji

3.5.1 Persiapan contoh uji

- Homogenkan contoh uji.
- Cuci tabung refluks dan tutupnya dengan H₂SO₄ 20% sebelum digunakan.
- Pipet volume contoh uji dan tambahkan larutan pencernaan dan tambahkan larutan pereaksi asam sulfat yang memadai ke dalam tabung atau ampul, seperti yang dinyatakan dalam tabel berikut:

Tabel 1 Contoh uji dan larutan pereaksi untuk bermacam-macam tabung pencernaan

Tabung pencernaan	Contoh uji (mL)	Larutan pencernaan (mL)	Larutan pereaksi asam sulfat (mL)	Total volume (mL)
Tabung kultur				
16 x 100 mm	2,50	1,50	3,5	7,5
20 x 150 mm	5,00	3,00	7,0	15,0
25 x 150 mm	10,00	6,00	14,0	30,0
Standar Ampul : 10 ml	2,50	1,50	3,5	7,5

- Tutup tabung dan kocok perlahan sampai homogen.
- Letakkan tabung pada pemanas yang telah dipanaskan pada suhu 150°C, lakukan refluks selama 2 jam.

3.5.2 Pengawetan contoh uji

Contoh uji diawetkan dengan menambahkan H₂SO₄ sampai pH lebih kecil dari 2,0 dan contoh uji disimpan pada pendingin 4°C dengan waktu simpan 7 hari.

3.6 Persiapan pengujian

Pembuatan kurva kalibrasi

- Optimalkan alat uji spektrofotometer sesuai petunjuk penggunaan alat untuk pengujian KOK.
- Siapkan setidaknya 5 larutan standar KHP ekuivalen dengan KOK untuk mewakili kisaran konsentrasi.
- Gunakan volume pereaksi yang sama antara contoh dan larutan standar KHP.
- Baca absorbansinya pada panjang gelombang 600 nm atau panjang gelombang 420 nm.
- Buat kurva kalibrasi.

3.7 Prosedur

- Dinginkan perlahan-lahan contoh yang sudah direfluks sampai suhu ruang untuk mencegah terbentuknya endapan. Jika perlu, saat pendinginan sesekali tutup contoh dibuka untuk mencegah adanya tekanan gas.
- Biarkan suspensi mengendap dan pastikan bagian yang akan diukur benar-benar jernih.
- Ukur contoh dan larutan standar pada panjang gelombang yang telah ditentukan (420 nm atau 600 nm).
- Pada panjang gelombang 600 nm, gunakan blanko yang tidak direfluks sebagai larutan referensi.
- Jika konsentrasi KOK lebih kecil atau sama dengan 90 mg/L, lakukan pengukuran pada panjang gelombang 420 nm, gunakan pereaksi air sebagai larutan referensi.
- Ukur absorpsi blanko yang tidak direfluks yang mengandung dikromat, dengan pereaksi air sebagai pengganti contoh uji, akan memberikan absorpsi dikromat awal.
- Perbedaan absorbansi antara contoh yang direfluks dan yang tidak direfluks adalah pengukuran KOK contoh uji.
- Plot perbedaan absorbansi antara blanko yang direfluks dan absorbansi larutan standar yang direfluks terhadap nilai KOK untuk masing-masing standar.
- Lakukan analisa duplo.

3.8 Perhitungan

Nilai KOK : sebagai mg /L O₂

- Masukkan hasil pembacaan absorbansi contoh uji ke dalam kurva kalibrasi
- Nilai KOK adalah hasil pembacaan konsentrasi contoh uji dari kurva kalibrasi.

4 Jaminan mutu dan pengendalian mutu

4.1 Jaminan mutu

- Gunakan bahan kimia pro analisa (pa).
- Gunakan alat gelas bebas kontaminasi.
- Gunakan alat ukur yang terkalibrasi.
- Gunakan air suling bebas organik untuk pembuatan blanko dan larutan kerja.
- Dikerjakan oleh analis yang kompeten.
- Lakukan analisis dalam jangka waktu yang tidak melampaui waktu simpan maksimum 7 hari.

4.2 Pengendalian mutu

- a) Linieritas kurva kalibrasi (r) harus lebih besar atau sama dengan 0,995.
- b) Lakukan analisis blanko untuk kontrol kontaminasi. Kandungan organik (nilai KOK) dalam larutan blanko harus lebih kecil dari batas deteksi.
- c) Lakukan analisis duplo untuk kontrol ketelitian analisis. Perbedaan persen relatif (*Relative Percent Different, RPD*) terhadap dua penentuan (replikasi) adalah lebih kecil atau sama dengan 5%, dengan menggunakan persamaan berikut :

$$RPD = \frac{(X_1 - X_2)}{(X_1 + X_2) / 2} \times 100\%$$

dengan pengertian:

X_1 adalah konsentrasi KOK pada penentuan pertama;

X_2 adalah konsentrasi KOK pada penentuan ke dua.

Bila nilai RPD lebih besar dari 5%, pengujian harus diulang.

5 Rekomendasi

Kontrol akurasi dapat dilakukan dengan salah satu dari berikut ini:

- a) Analisis SRM.
- b) Lakukan analisis SRM (*Standard Reference Material*) untuk kontrol akurasi.
- c) Analisis blind sample.
- d) Kisaran persen temu balik adalah 85% sampai dengan 115% atau sesuai dengan kriteria dalam sertifikat CRM.
- e) Buat kartu kendali (*control chart*) untuk akurasi analisis.

Lampiran A
(normatif)
Pelaporan

Catat pada buku kerja hal-hal sebagai berikut.

- 1) Parameter yang dianalisis.
- 2) Nama analis.
- 3) Tanggal analisis.
- 4) Rekaman hasil pengukuran duplo, triplo dan seterusnya.
- 5) Rekaman kurva kalibrasi atau kromatografi.
- 6) Nomor contoh uji.
- 7) Tanggal penerimaan contoh uji.
- 8) Batas deteksi.
- 9) Rekaman hasil perhitungan.
- 10) Hasil pengukuran persen *spike matrix* dan *CRM* atau *blind sample* (bila dilakukan).
- 11) Kadar kebutuhan oksigen kimiawi (KOK) dalam contoh uji.



Bibliografi

Lenore S.Clesceri et al. "*Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water*", 20th Edition, 1998, Metode 5220 D (*Closed Reflux, Colorimetric Method*)













BADAN STANDARDISASI NASIONAL - BSN
Gedung Manggala Wanabakti Blok IV Lt. 3-4
Jl. Jend. Gatot Subroto, Senayan Jakarta 10270
Telp: 021- 574 7043; Faks: 021- 5747045; e-mail : bsn@bsn.or.id